

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
29. März 2001 (29.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/21144 A3**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A61K 7/13,  
C07C 211/29

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08774

(22) Internationales Anmeldedatum:  
8. September 2000 (08.09.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 44 528.1 17. September 1999 (17.09.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF  
AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf  
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NAUMANN, Frank

[DE/DE]: Urdenbacher Allee 57, 40593 Düsseldorf (DE).  
ROSE, David [GB/DE]: Am Eichelkamp 223, 40723  
Hilden (DE). MEINIGKE, Bernd [DE/DE]: Wuppertal-  
strasse 84b, 51381 Leverkusen (DE). HÖFFKES, Horst  
[DE/DE]: Carlo-Schmid-Strasse 113, 40595 Düsseldorf  
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).

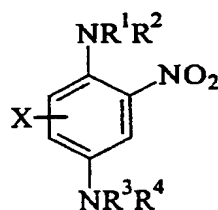
Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen  
Recherchenberichts: 11. Oktober 2001

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: NEW DIRECT HAIR COLORANTS

(54) Bezeichnung: NEUE DIREKTZIEHENDE HAARFARBSTOFFE



(I)

(57) Abstract: The invention relates to agents for dyeing and coloring keratin fibers, especially human hair. Said agents contain as the direct colorant at least one 2-nitro-p-phenylene diamine derivative of the formula (I), wherein R<sup>1</sup> to R<sup>4</sup> independently represent hydrogen, a C<sub>1-4</sub> hydroxyalkyl group or a saturated, a mono- or polyunsaturated C<sub>7-8</sub> ring that is optionally substituted with a C<sub>1-4</sub> alkyl group, a halogen atom, a hydroxy group or an amino group, and X represents hydrogen or a halogen atom, with the proviso that at least one of the substituents R<sup>1</sup> to R<sup>4</sup> is a C<sub>7-8</sub> ring. The inventive agents facilitate intensive colorations with excellent color fastness properties.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mittel zum Färben und Tönen keratinischer Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, die als direktziehenden Farbstoff mindestens ein 2-Nitro-p-Phenylendiaminderivat der Formel (I), in der R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> voneinander unabhängig stehen für Wasserstoff, eine C<sub>1-4</sub>-Hydroxyalkylgruppe oder einen gesättigten, einfach oder mehrfach ungesättigten C<sub>7-8</sub>-Ring, der gegebenenfalls mit einer C<sub>1-4</sub>-Alkylgruppe, einem Halogenatom, einer Hydroxygruppe oder einer Aminogruppe substituiert sein kann, und X steht für Wasserstoff oder ein Halogenatom, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Substituenten R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> ein C<sub>7-8</sub>-Ring ist, enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel ermöglichen intensive Färbungen mit ausgezeichneten Echtheitseigenschaften.

WO 01/21144 A3

THIS PAGE BLANK (USPTO)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP00/08774

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K 7/13 C07C 211/29

International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K C07C C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 632 582 A (BIL MILOS S) 4 January 1972 (04.01.72) column 1, line 20 – column 2, line 48 claims; example 10	1-7, 15-17
X	US 3 944 612 A (BIL MILOS S) 16 March 1976 (16.03.76) column 2, line 17- column 3, line 61: claims; example 10	1-7, 15-17
A	US 5 414 128 A (SECKELBERG WILLI ET AL) 9 May 1995 (09.05.95) column 1, line 51 column 2, line 5; claims	1-7, 15-17
A	DE 35 28 882 A (OREAL) 20 February 1986 (20.02.86) page 16, line 17 – page 21, line 18; claims	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier document but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
19 December 2000 (19.12.00)

Date of mailing of the international search report  
27 March 2001 (27.03.01)

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office

Authorized officer

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP00/08774

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3632582 A	04-01-1972	BE 718734 A	29-01-1969
		BE 719109 A	06-02-1969
		CH 496650 A	30-09-1970
		CH 512426 A	15-09-1971
		DE 1768890 A	13-01-1972
		DE 1768999 A	05-08-1971
		ES 356613 A	01-02-1970
		ES 356614 A	01-02-1970
		FR 1581135 A	12-09-1969
		FR 1584084 A	12-12-1969
		GB 1187534 A	08-04-1970
		GB 1206491 A	23-09-1970
		GB 1206492 A	23-09-1970
		IE 32184 B	02-05-1973
		IE 32457 B	08-08-1973
		IE 32458 B	08-08-1973
		IT 996005 B	10-12-1975
		IT 954026 B	30-08-1973
		JP 51044931 B	01-12-1976
		NL 6810809 A	06-05-1969
		NL 6811069 A,B,	06-05-1969
		SE 385703 B	19-07-1976
		SE 360068 B	17-09-1973
		SE 356040 B	14-05-1973
		US 3944612 A	16-03-1976
		US 3586719 A	22-06-1971
		US 3758499 A	11-09-1973
		US RE30798 E	17-11-1981
US 3944612 A	16-03-1976	BE 718734 A	29-01-1969
		BE 719109 A	06-02-1969
		CH 496650 A	30-09-1970
		CH 512426 A	15-09-1971
		DE 1768890 A	13-01-1972
		DE 1768999 A	05-08-1971
		ES 356613 A	01-02-1970
		ES 356614 A	01-02-1970
		FR 1581135 A	12-09-1969
		FR 1584084 A	12-12-1969
		GB 1187534 A	08-04-1970
		GB 1206491 A	23-09-1970
		GB 1206492 A	23-09-1970
		IE 32184 B	02-05-1973
		IE 32457 B	08-08-1973
		IE 32458 B	08-08-1973
		IT 996005 B	10-12-1975
		IT 954026 B	30-08-1973
		JP 51044931 B	01-12-1976
		NL 6810809 A	06-05-1969
		NL 6811069 A,B,	06-05-1969
		SE 385703 B	19-07-1976
		SE 360068 B	17-09-1973
		SE 356040 B	14-05-1973
		US 3586719 A	22-06-1971
		US 3632582 A	04-01-1972
		US 3758499 A	11-09-1973
		US RE30798 E	17-11-1981

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08774

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5414128 A	09-05-1995	DE 4141369 A	17-06-1993
		DE 59205760 D	25-04-1996
		EP 0547414 A	23-06-1993
-----			
DE 3528882 A	20-02-1986	LU 85501 A	11-03-1986
		AU 581679 B	02-03-1989
		AU 4611285 A	20-02-1986
		BE 903055 A	13-02-1986
		BR 8503811 A	20-05-1986
		CA 1252725 A	18-04-1989
		CH 668552 A	13-01-1989
		DK 365385 A	14-02-1986
		FR 2568772 A	14-02-1986
		GB 2163460 A,B	26-02-1986
		GR 851961 A	10-12-1985
		IT 1190551 B	16-02-1988
		JP 61118312 A	05-06-1986
		NL 8502230 A	03-03-1986
		US 4931066 A	05-06-1990
		ZA 8506078 A	30-04-1986
-----			



11

11

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08774

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 A61K7/13 C07C211/29

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K C07C C09B

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 632 582 A (BIL MILOS S) 4. Januar 1972 (1972-01-04) Spalte 1, Zeile 20 -Spalte 2, Zeile 48; Ansprüche; Beispiel 10 ---	1-7, 15-17
X	US 3 944 612 A (BIL MILOS S) 16. März 1976 (1976-03-16) Spalte 2, Zeile 17 -Spalte 3, Zeile 61; Ansprüche; Beispiel 10 ---	1-7, 15-17
A	US 5 414 128 A (STECKELBERG WILLI ET AL) 9. Mai 1995 (1995-05-09) Spalte 1, Zeile 51 -Spalte 2, Zeile 5; Ansprüche --- -/-	1-7, 15-17

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Dezember 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27. 03. 2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Irmiler

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 35 28 882 A (OREAL) 20. Februar 1986 (1986-02-20) Seite 16, Zeile 17 -Seite 21, Zeile 18; Ansprüche -----	1-15



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die der Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PO 00/08774

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3632582 A	04-01-1972	BE 718734 A	29-01-1969
		BE 719109 A	06-02-1969
		CH 496650 A	30-09-1970
		CH 512426 A	15-09-1971
		DE 1768890 A	13-01-1972
		DE 1768999 A	05-08-1971
		ES 356613 A	01-02-1970
		ES 356614 A	01-02-1970
		FR 1581135 A	12-09-1969
		FR 1584084 A	12-12-1969
		GB 1187534 A	08-04-1970
		GB 1206491 A	23-09-1970
		GB 1206492 A	23-09-1970
		IE 32184 B	02-05-1973
		IE 32457 B	08-08-1973
		IE 32458 B	08-08-1973
		IT 996005 B	10-12-1975
		IT 954026 B	30-08-1973
		JP 51044931 B	01-12-1976
		NL 6810809 A	06-05-1969
		NL 6811069 A,B,	06-05-1969
		SE 385703 B	19-07-1976
		SE 360068 B	17-09-1973
		SE 356040 B	14-05-1973
		US 3944612 A	16-03-1976
		US 3586719 A	22-06-1971
		US 3758499 A	11-09-1973
		US RE30798 E	17-11-1981
US 3944612 A	16-03-1976	BE 718734 A	29-01-1969
		BE 719109 A	06-02-1969
		CH 496650 A	30-09-1970
		CH 512426 A	15-09-1971
		DE 1768890 A	13-01-1972
		DE 1768999 A	05-08-1971
		ES 356613 A	01-02-1970
		ES 356614 A	01-02-1970
		FR 1581135 A	12-09-1969
		FR 1584084 A	12-12-1969
		GB 1187534 A	08-04-1970
		GB 1206491 A	23-09-1970
		GB 1206492 A	23-09-1970
		IE 32184 B	02-05-1973
		IE 32457 B	08-08-1973
		IE 32458 B	08-08-1973
		IT 996005 B	10-12-1975
		IT 954026 B	30-08-1973
		JP 51044931 B	01-12-1976
		NL 6810809 A	06-05-1969
		NL 6811069 A,B,	06-05-1969
		SE 385703 B	19-07-1976
		SE 360068 B	17-09-1973
		SE 356040 B	14-05-1973
		US 3586719 A	22-06-1971
		US 3632582 A	04-01-1972
		US 3758499 A	11-09-1973
		US RE30798 E	17-11-1981

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

/EP 00/08774

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5414128 A	09-05-1995	DE 4141369 A	17-06-1993
		DE 59205760 D	25-04-1996
		EP 0547414 A	23-06-1993
-----			
DE 3528882 A	20-02-1986	LU 85501 A	11-03-1986
		AU 581679 B	02-03-1989
		AU 4611285 A	20-02-1986
		BE 903055 A	13-02-1986
		BR 8503811 A	20-05-1986
		CA 1252725 A	18-04-1989
		CH 668552 A	13-01-1989
		DK 365385 A	14-02-1986
		FR 2568772 A	14-02-1986
		GB 2163460 A,B	26-02-1986
		GR 851961 A	10-12-1985
		IT 1190551 B	16-02-1988
		JP 61118312 A	05-06-1986
		NL 8502230 A	03-03-1986
		US 4931066 A	05-06-1990
		ZA 8506078 A	30-04-1986
-----			